

3561205

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 56137642 A2 811027 <No. of Patents: 002>

**CONTROL METHOD FOR SEMICONDUCTOR ANNEALING PROCESS**

(English)

Patent Assignee: KATOUDA TAKASHI

Author (Inventor): KATOUDA TAKASHI

IPC: \*H01L-021/324;

CA Abstract No: \*96(10)078589A;

JAPIO Reference No: \*060016E000061;

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date	
JP <b>56137642</b>	A2	811027	JP 8040384	A	800331	(BASIC)
JP 83040332	B4	830905	JP 8040384	A	800331	

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 8040384 A 800331

00817342      \*\*Image available\*\*

CONTROL METHOD FOR SEMICONDUCTOR ANNEALING PROCESS

PUB. NO.:      **56-137642** [JP 56137642 A]

PUBLISHED:      October 27, 1981 (19811027)

INVENTOR(s):      KATODA TAKASHI

APPLICANT(s):      KATODA TAKASHI [000000] (An Individual), JP (Japan)

APPL. NO.:      55-040384 [JP 8040384]

FILED:              March 31, 1980 (19800331)

INTL CLASS:      [3] H01L-021/324

JAPIO CLASS:      42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components); 25.2 (MACHINE  
TOOLS -- Cutting & Grinding); 35.1 (NEW ENERGY SOURCES --  
Solar Heat); 45.4 (INFORMATION PROCESSING -- Computer  
Applications)

JAPIO KEYWORD:      R002 (LASERS); R100 (ELECTRONIC MATERIALS -- Ion  
Implantation)

JOURNAL:              Section: E, Section No. 92, Vol. 06, No. 16, Pg. 61, January  
29, 1982 (19820129)

ABSTRACT

PURPOSE: To precisely control the suspension timing of the process by irradiating a laser beam on the surface of a substrate and detecting the band width or peak intensity a peculiar spectrum generated by the Raman effect.

CONSTITUTION: Substrates S1, S2... having an ion already injected are deposited on a belt 6 and a laser beam for annealing 7 is irradiated on, e.g. the substrate S2 of such substrates. Following this process, the laser beam 7 irradiation is suspended at every elapse of prearranged time. During this suspension period, the Raman light generated by the irradiated light of a laser beam for testing 8 is conducted into a spectrometer so that a spectral signal may be obtained. This signal is detected by means of a band width detector 10, peak detectors 11, 12 as the band width and peak intensity of a phonon band as well as the peak intensity of a plasmon band, both peculiar to a semiconductor. These detected data meet an active carrier density ideally. Therefore, it is possible to precisely control the suspension timing of laser annealing by monitoring the said data with the help of a computer 13.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—137642

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 L 21/324

識別記号

庁内整理番号  
6851—5F

⑬ 公開 昭和56年(1981)10月27日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 6 頁)

⑭ 半導体のアニーリング処理における制御方法

⑯ 発 明 者 河東田隆

市川市須和田 1—3—4

⑰ 特 願 昭55—40384

⑰ 出 願 人 河東田隆

⑱ 出 願 昭55(1980)3月31日

市川市須和田 1—3—4

## 明 細 書

## 発 明 の 名 称

半導体のアニーリング処理における制御方法

## 特許請求の範囲

1. アニーリング処理過程にある半導体表面にレーザ光を照射し、それによつて生じるラマン光を分光光度計に導入し、該ラマン光のスペクトル中の上記半導体に固有のフォノンに対応するラマンバンドのバンド巾、該ラマンバンドのピーク強度を検出し、該プラズモンによるラマンバンドのピーク強度が所定値に達した時又は該プラズモンによるラマンバンドが存在する期間  $T_2$  において前記半導体に固有のフォノンに対応するラマンバンドのバンド巾又はピーク強度が所定値に達した時にアニーリング処理を停止するようにしたことを特徴とする半導体のアニーリング処理における制御方法。

2. 前記アニーリング処理はレーザ光源からのアニーリング用レーザ光によつて行われる特許請求の範囲第1項記載の制御方法。

3. 前記レーザ光源はアニーリング用レーザ光源とラマン分光用レーザ光源を兼ねることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の制御方法。

## 発明の詳細な説明

本発明は半導体のアニーリングプロセスにおける制御方法に関する。

近年半導体材料の作成プロセス及びデバイスへの加工プロセスには、様々な新しい方法及び技術が導入されている。半導体へのイオン注入法はその一つで、当業者には十分周知の技術である。半導体にイオンを打込むと、イオンが打込まれた領域及び表面領域の半導体の構造は、著しく乱されることが知られている。イオンを注入する前の半導体が単結晶である場合、イオン注入後、半導体の表面領域は無定形又は多結晶になつている。また、半導体中に注入された不純物イオンも、単に半導体中に導入されただけではドナあるいはアクセプタなど電気的に活性なキャリアとしての働きをしない。そこで、イオン注入により生じた損傷を回復させ、かつ注入した不純物を電気的に活性

なものとするため、いわゆるアニーリングが行われる。半導体のアニーリングは従来電気炉の中などで熱を加えることにより行われていたが、最近レーザビームを半導体に照射することにより行ういわゆるレーザアニーリング法が開発された。レーザビーム以外に電子ビームを用いたアニーリング方法も開発されている。

これら半導体のアニーリング工程において、損傷を回復させかつ注入された不純物を活性化するためには、一定のエネルギーを半導体材料に与える必要があるが、あまり過剰のエネルギーを加えすぎると、かえって結晶構造を乱すばかりでなく、材料又はデバイスの加工プロセス上も不利である。従つて、アニーリングと同時あるいはアニーリングを一時中断した短時間の間に、更にあるいはアニーリング終了後半導体の結晶構造の乱れあるいは不純物の活性化の程度を評価する方法があれば、アニーリングを適切な段階で停止させることができる。

一方、安価な太陽電池などの開発に関連し、金

(3)

本発明に関し、図面を参照しながら詳細に説明する。

第1図はG<sub>α</sub>A<sub>1-x</sub>単結晶の(100)面にレーザ光を照射した場合に得られるラマンスペクトルで、波数約 $292\text{cm}^{-1}$ に一つのピークP<sub>1</sub>が観測される。このピークはG<sub>α</sub>A<sub>1-x</sub>のLOフォノンによるものであることが知られており、比較的完全性の高いG<sub>α</sub>A<sub>1-x</sub>単結晶の(100)面からは、LOフォノンによるもののみがラマン光として観測され、その波数はG<sub>α</sub>A<sub>1-x</sub>単結晶に固有のものである。

第2図は本発明の実施例に用いたラマン効果モニタを兼ねたレーザアニーリング装置の構成を示す。ラマン効果は市販のレーザラマン分光光度計1(日本電子株式会社製 JRS-400T)を使用して測定し、測定結果はレコーダ2又は陰極線管表示装置3によつて表示される。1個のアルゴンレーザ発振器4を半導体試料5のアニーリング及びレーザラマン効果測定のための両方の目的に使用した。アルゴンレーザの波長は $5145\text{\AA}$ 又は $4880\text{\AA}$ に変えることができ、最大出力は2Wである。レーザの

(5)

波長、ガラスなど各種基板の上に、シリコン(Si)をはじめとする各種無定形半導体を形成する研究が盛んに行われている。この場合にも無定形半導体の特性改善や結晶化の目的で、イオン注入の場合と同様の方法でアニーリングが行われる。しかも、アニーリング中に半導体の結晶性などに関する情報を得ることがきわめて望ましいことは、イオン注入法の場合と全く同様である。

本発明は半導体のラマン効果を利用し、半導体のアニーリングプロセスにおける半導体の諸特性をモニタし、アニーリングプロセスを制御する方法に関するものであり、特にイオン注入量(イオンドーズ量)の多い半導体のアニーリングに用いて好適な制御方法に関する。本発明は半導体にレーザ光を照射した時発生するラマン散乱光が、半導体の構造的な乱れや半導体中のキャリア濃度など各種特性に関する情報を含んでおり、半導体のアニールの程度により、ラマン散乱光の波長(波数)、強度、半値幅などが変化することを見出したことに基いている。

(4)

ビーム径は $50\mu\text{m}$ 以下から数 $10\mu\text{m}$ まで変化させることができる。

第3図は半導体性G<sub>α</sub>A<sub>1-x</sub>単結晶の表面に比較的高いドーズ量( $2 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ )のSiイオンを注入した試料について上述したレーザアニーリング装置を用いてアニーリングを行う過程でのラマンスペクトルの変化を示す。具体的にはレーザ出力2Wでアニーリングを行い、その途中でレーザ出力を $500\text{mW}$ に減少させてアニーリングを実質的に停止させた状態で波数掃引を行つてラマンスペクトルを測定した。測定面は(100)面である。

第3図よりアニーリング前(i)からアニーリング期間1.2分(ii)、2分(iii)とアニーリングを繰り返す毎にLOフォノンによるラマンバンドのピークP<sub>1</sub>(波数 $292\text{cm}^{-1}$ )の強度が増すと共に、同じくLOフォノンによるラマンバンドのバンド巾(具体的に例えばP<sub>1</sub>の半値巾)が狭くなることがわかる。しかし更にアニーリングを継続すると、ピークP<sub>1</sub>の強度が減少すると共にバンド巾が再び広くなり、しかも波数 $272\text{cm}^{-1}$ 付近に新しいピー

(6)

ク  $P_2$  が発生する。

第4図、第5図、第6図はその時のアニーリング期間と夫々  $P_1$  のピーク強度、 $P_1$  の半値巾  $P_2$  のピーク強度との関係を示す図である。そしてホール効果を利用した電気的なキャリア濃度測定により、第4図、第5図における期間  $T_1$  の変化はキャリア濃度に変化のない単に結晶構造の修復段階に過ぎず、期間  $T_2$  における第4図、第5図、第6図の変化は、イオン注入された半導体中の不純物がドナ又はアクセプタとして電気的に活性になり、半導体中のキャリアが増大したために生じるプラズモンの影響によることが確認された。即ちピーク  $P_2$  は半導体中のプラズモンによるものであり、該プラズモンの増大により期間  $T_2$  においてピーク  $P_1$  の強度が減少し、半値巾が増加する。

従つてラマンスペクトル中の(1)ピーク  $P_1$  の半値巾(バンド巾)の増大、(2)ピーク  $P_1$  の強度の増大の減少、(3)プラズモンモードのピーク  $P_2$  の強度の増大の3種の情報ともキャリア濃度と対応するので、上記3種の情報のいずれか1

(7)

アニーリングを中止し、ホール効果を利用してキャリア濃度を測定したところ、キャリア濃度は  $2.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  であり、第7図の関係を用いてプラズモンモードのピーク強度からキャリア濃度を知ることができることが立証された。しかもピーク強度をモニタする方法は分光器を固定して使えるため放散誘引が必要なバンド巾のモニタに比べ測定は殆んど瞬間的に行われ、従つてアニーリングを行いながらキャリア濃度を正確にモニタすることができる。

第9図は上述した考え方に基つき、所望のキャリア濃度が与えられた半導体を自動的に作成することのできるレーザアニーリング装置の一例を示す。同図において  $S_1$ 、 $S_2$ 、... は処理を受けるイオン注入済の半導体基板であり、該基板は移動ベルト6上に載置されている。7はアニーリング専用パルスレーザ発振器、8は検査専用のレーザ発振器である。発振器8からの検査用レーザ光照射により半導体表面層から発生したラマン光はラマン分光光度計9に導入される。該分光光度計9

(9)

つ又は2つ又は全部を観測することにより、半導体中に注入した不純物が所望の電気的動きを示すようになったことを判定することができ、その時点でアニーリングを中止することができる。

特にバンド巾は分光装置の光学系の定数(例えばスリット巾等)を変えなければ分光装置の信号処理系の利得等が変動しても原理的に不変であるので、予め測定する半導体についてキャリア濃度とバンド巾の関係を求めておけば、バンド巾からキャリア濃度を知ることができる。

バンド巾以外の上記(2)、(3)の情報でもキャリア濃度を知ることができることは言うまでもない。第7図は  $2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  の  $S_i$  をイオン注入した半絶縁性  $GaAs$  についてのプラズモンモードのピーク強度とホール効果を利用して測定したその時のキャリア濃度との関係を示す図である。そして別の新しい試料についてレーザアニーリングを行いながらプラズモンモードのピーク強度をモニタし、ピーク強度が第7図における10即ちキャリア濃度にして  $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$  に到達した時点でア

(8)

から得られたスペクトル信号は上記半導体  $S_1$ 、 $S_2$ 、... に固有のフォノンによるラマンバンドのバンド巾例えば半値巾を検出する半値巾検出器10、同じくフォノンによるラマンバンドのピーク強度を検出するピーク検出器11及びプラズモンによるラマンバンドのピーク強度を検出するピーク検出器12へ供給される。コンピュータ13は該検出器10、11、12の出力信号に基づいて前記発振器7及び分光光度計9を制御する。

上述の如き構成において、コンピュータ13は発振器7を作動させて基板  $S_2$  へアニーリング用レーザ光を照射してアニーリングを行うと共に、所定期間毎に発振器7を停止させ、そのたびに分光光度計9の放散誘引を行いラマンスペクトル信号を得る。この時検出器10からは前述したピーク  $P_1$  の半値巾を示す信号が、検出器11からは同じくピーク  $P_1$  の強度を示す信号が、検出器12からはプラズモンによるピーク  $P_2$  の強度を示す信号が夫々得られる、そしてコンピュータ13は  $P_1$  の半値巾、 $P_1$  のピーク強度、 $P_2$  のピーク強度をモニ

(10)

たし、期間 $T_2$ においてそれらの値のいずれか1つ又は2つ又は全部が予め定められたキャリア濃度に対応した値となつた時に処理完了と判断し、発振器7を停止させる。

この様にして基板 $S_2$ のキャリア濃度が所望の値となりアニーリングが終了したならば、ベルト9を移動させて次の基板をレーザ光照射位置へ配置し、再び同様の処理が行われる。

尚検査時のアニーリング処理の中断はバンド巾のモニタを行わない時には不要であることは先に述べた通りである。

ところで本発明において注意しなければならないのは、半導体中のプラズモンの効果がラマンスペクトルの変化として現れるのは、半導体中のキャリア濃度が約 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 以上の場合に限られる点である。従つてキャリア濃度がこれより低くなるような低ドーズ量(具体的には例えば $2 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ 以下)のイオン注入試料の場合にはプラズモンによるピーク及びバンド巾の変化は起らないので、上述した様な本発明によるキャリア濃度のモニタ

(11)

意の値に設定する様にアニーリングプロセスを制御することができる。

尚上述した第2図及び第9図の装置ではアニーリングにレーザ光を用いたが、これに限らずアニーリングをレーザを使用しない他の方式のアニーリング装置で行つてもよいことは言うまでもない。

図面の簡単な説明

第1図はGaAs単結晶(100)面のラマンスペクトルを示す図、第2図はラマン効果モニタを兼ねたレーザアニーリング装置の構成を示す図、第3図はアニーリング過程におけるラマンスペクトルの変化を示す図、第4図、第5図、第6図はアニーリング過程における $P_1$ の強度 $P_1$ の半値巾、 $P_2$ の強度の変化を示す図、第7図は $P_2$ の強度とキャリア濃度の関係を示す図、第8図は低イオンドーズ量のイオン注入試料についてのアニーリング過程における $P_1$ の強度変化を示す図、第9図は自動化されたレーザアニーリング装置の一例を示す構成図である。

1、9：レーザラマン分光光度計、4、7、8：

(13)

はできない。

又、更に注意しなければならないのは、過度のアニーリングによつて結晶構造が破壊されはじめると、第4図、第5図に示される様に期間 $T_2$ において期間 $T_1$ と同様のピークの減少及びバンド巾の増大が現れる点である。しかしながらこの期間 $T_2$ における変化は以下の様にしてプラズモンの影響による期間 $T_2$ における変化と区別することができる。即ち、低イオンドーズ量のイオン注入試料においては上述した様にプラズモンによるピークの減少及びバンド巾の増大は現れないが、結晶構造の破壊によるピークの減少及びバンド巾の増大は高ドーズ量のイオン注入試料と同様に現れる。第8図にピークの減少のみを示す。従つて予め低ドーズ量のイオン注入試料を用いて結晶構造の破壊が始まる時刻を測定しておけば、それ以前のピークの減少及びバンド巾の増大がプラズモンによる影響であると判断することができる。

以上詳述した如く本発明によれば、ラマン効果を利用することにより半導体のキャリア濃度を任

(12)

レーザ発振器、5：試料、10：半値巾検出器、11、12：ピーク検出器、13：コンピュータ。

特許出願人

河東田 隆

(14)

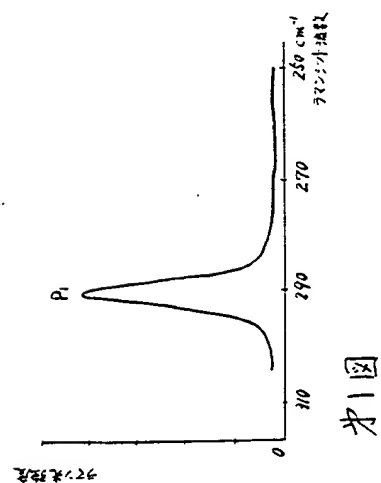


図1

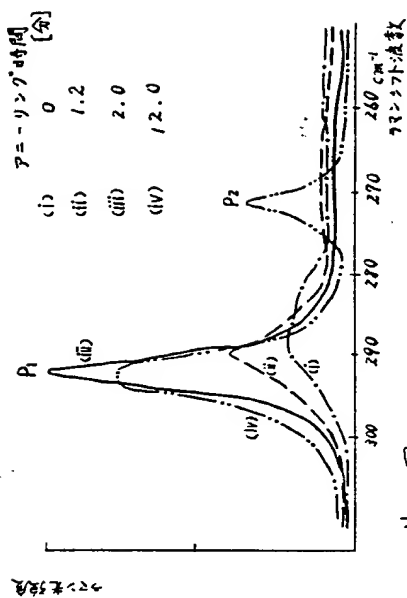


図3

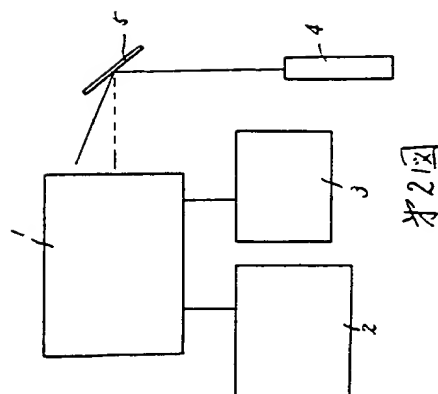


図2

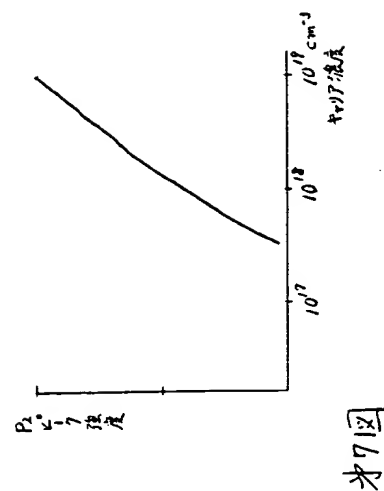


図4

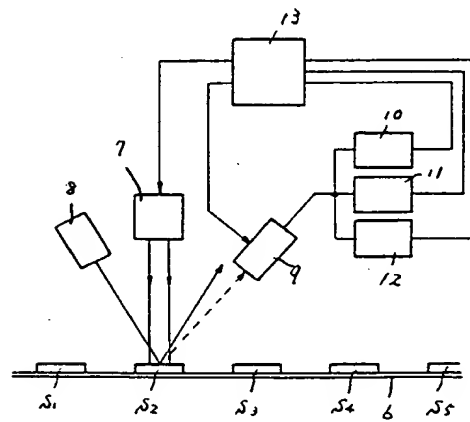
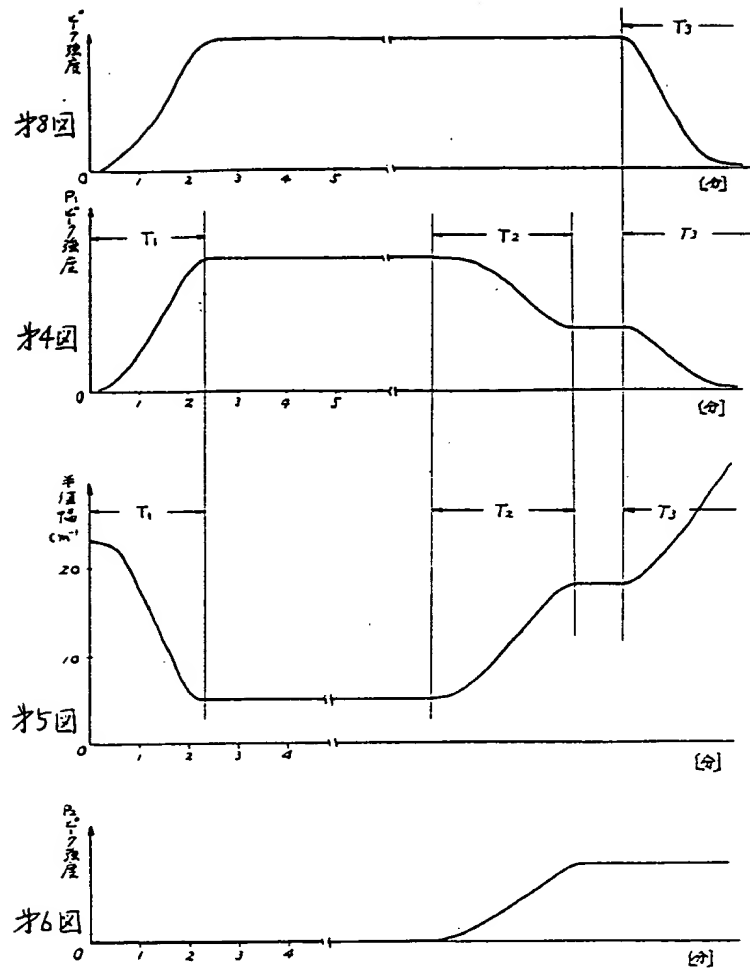


Figure 9